

Abstract of Japanese Publication No.50-131882

Title: A water-soluble defoaming agent

Abstract:

A water-soluble defoaming agent comprising

i) 20 to 94 weight % of a siloxane oxyalkylene copolymer represented by the average composition formula: $G_a R^1_b SiO_{(4-a-b)/2}$

(wherein G represents an oxyalkylene group represented by the general formula $-R'-(OR'')_m-A$; R' represents a divalent alkylene group having 1 to 10 carbons; R'' represents a divalent alkylene group having 2 to 10 carbons; A represents a terminal group; m represents a positive number; R^1 represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 3 carbons; and a and b each represents a positive number; with the proviso that $a+b=1.9$ to 2.1 , and that $G_a/G_a R^1_b SiO_{(4-a-b)/2}$ is in the range of 0.3 to 0.8 by weight ratio),

ii) 5 to 5 weight % of an oxyalkylene derivative represented by the general formula: $R^3-(OR^2)_m-A$

(wherein R^2 represents a divalent alkylene group having 2 to 10 carbons; R^3 represents a saturated or unsaturated monovalent hydrocarbon group having 2 to 20 carbons; A is the same as defined above; and m represents a positive number), and

iii) 30 to 1 weight % of a nonionic surfactant having an alkylene oxide bond.



特 許 願

昭和 年 月 日

特許庁長官 齋藤 英 雄

1. 発明の名称

スイロウセイシヨウカクサイ
水溶性消泡剤

2. 発明者

住所 群馬県安中市 108-1

氏名 アベ 伸

3. 特許出願人

住所(居所) 東京都千代田区大塚二丁目6番1号

氏名(名称) (200) 信越化学工業株式会社

代表取締役社長 小林 周 蔵

4. 代理人 住所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地

永井ビル (電話東京(270) 0858, 0859)

氏名 山本 亮

5. 添付書類の目録 (1) 明細書

1 通

(2) 願書副本

(3) 委任状

特許庁
49.3.30

方式
1 通

明 細 書

1. 発明の名称

水溶性消泡剤

2. 特許請求の範囲

イ) 平均組成式

$$G_a R_b^{10} \frac{4-a-b}{2}$$

(式中、Gは一般式 $-R'-OR''$ 中の A で示されるオキシアルキレン基であり、ここに R' は炭素数 1~10 の二価のアルキレン基、R'' は炭素数 2~10 の二価のアルキレン基、A は末端基、n は正整数、R¹ は炭素数 1~3 の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、a および b は正数、ただし a + b = 1.9~2.1 であり、かつ、 $G_a / (G_a R_b^{10} \frac{4-a-b}{2})$ が重量比において 0.3~0.6 の範囲にある。) で示されるシロキサンオキシアルキレン共重合体 20~94 重量

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-131882

④ 公開日 昭 50. (1975) 10. 18

② 特願昭 49-35215

② 出願日 昭 49. (1974) 3. 29

審査請求 有 (全 8 頁)

庁内整理番号

7003 4A

6653 45

② 日本分類

13(9)D4

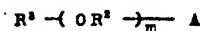
26(5)L3

⑤ Int. Cl²

C09K 3/00

C08G 77/04

ロ) 一般式



(式中、R¹ は炭素数 2~10 の二価のアルキレン基、R² は炭素数 2~20 の飽和もしくは不飽和の一価炭化水素基、A は前記と同じ、n は正整数) で示されるオキシアルキレン誘導体 50~85 重量%、および

ヘ) アルキレンオキサイド結合を含む非イオン性界面活性剤 30~1% 重量% からなる水溶性消泡剤。

3. 発明の詳細な説明

この発明は熱安定性および消泡効果の持続性にすぐれた水溶性消泡剤、とくに高温染色用に有効とされる消泡剤に関するものである。

従来、高温染色に使用される水溶性消泡剤としては、ポリオキシアルキレングリコール変性シリ

た水溶性消泡剤に關するものであつて、これはイ)

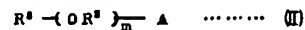
平均組成式

$$GaR^bSiO_{\frac{4-a-b}{2}} \cdots \cdots (I)$$

(式中、Gは一般式 $-R'-\{OR^c\}_m-A$ で示されるオキシアルキレン基であり、ここにR'は炭素数1~10の二価のアルキレン基、R^cは炭素数2~10の二価のアルキレン基、Aは末端基、mは1以上の正数、R^cは炭素数1~3の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、aおよびbは正の整数、ただしa+b=1.9~2.1であり、かつ $Ga/O_aR^bSiO_{\frac{4-a-b}{2}}$ が重量比において0.8~

0.8の範囲にある。)で示されるシロキサンオキシアルキレン共重合体20~94重量部、

ロ) 一般式



(式中、R^dは炭素数2~10の二価のアルキレ

コン(特公昭46-18880号公報および米国特許第238986号明細書参照)が公知とされている。しかしながら上記したポリオキシアルキレングリコール変性シリコンについては、ポリオキシアルキレングリコールの変性率が高く、かつ曇点が高いものは水溶性を有するが消泡効果に劣り、またポリオキシアルキレングリコールの変性率が低く、曇点が高いものは消泡性にはすぐれるが、水溶性が劣り、これを高温染色用に使した場合にはターリングの原因となるほか、染色後の洗浄操作が困難になるという不利があつた。

しかして上記した不利を解決する目的で該シリコンにシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの微粉末あるいはジメチルポリシロキサンなどを添加混合することが知られ、これによれば上記した不利は解決することができるが、消泡効果の持続性がないという欠点があつた。

この発明は上記したような従来の欠点を除去し

ン基、R^eは炭素数2~10の飽和もしくは不飽和の一価炭化水素基、Aは前記と同じ、mは正の整数)で示されるオキシアルキレングリコール誘導体50~5重量部、および

ハ) アルキレンオキサイド結合を含む非イオン性界面活性剤30~1重量部からなるものである。

これを説明すると、本発明者らは消泡剤について種々検討した結果、シロキサンオキシアルキレン共重合体、オキシアルキレン誘導体およびアルキレンオキサイド結合を含む非イオン性界面活性剤からなる消泡剤が水溶性、熱安定性および消泡効果の持続性にすぐれ、またこのものはターリング現象を発生することがないという本発明者らの確信にもとづいて完成されたものである。

この発明に用いられるイ)成分としてのシロキサンオキシアルキレン共重合体は前記した平均組成式(I)で示されるものであつて、本発明においては該式中Gで表わされるオキシアルキレン基の炭

素原子がけい素原子に直結することが必要とされ、これは Si-O-O 結合からなるシロキサンオキシアルキレン共重合体は高温水溶液あるいはアルカリ水溶液中において加水分解反応をおこし本発明の目的を達成することができないからである。また上記シロキサンオキシアルキレン共重合体はシロキサン部分が20~70重量部、好ましくは30~50重量部、オキシアルキレン部分が50~30重量部、好ましくは70~50重量部の範囲のものがよく、これはシロキサン部分が20重量部以下では水溶性にはすぐれるが、消泡効果の持続性に劣り、他方70重量部以上では水溶性が低下するからである。

上記平均組成式(I)において、Gは一般式

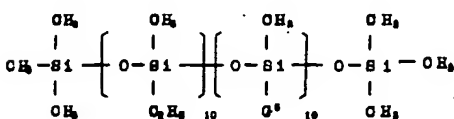
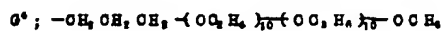
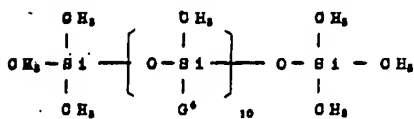
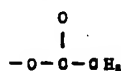
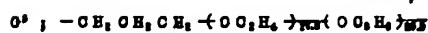
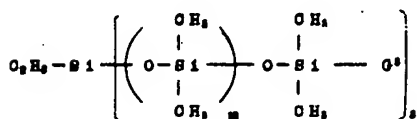
$-R'-\{OR^f\}_m-A$ で示されるオキシアルキレン基であり、ここにR'はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などの炭素数1~10の二価の炭化水素基、R^fはエチレン基、ブ



m ビレン基、ブチレン基などの炭素数 2~10 の
 アルキレン基、 A はメチル基、エチル基、プロピ
 ル基などの一価炭化水素基、メトキシ基、エトキ
 シ基、プロパキシ基などのアルコキシ基、アセチ
 ル基、プロピル基、ブチル基などのアシル基、
 アセトキシ基、プロピオニロキシ基、ブチロキ
 シ基などのアシロキシ基、ヒドロキシ基、イソシ
 アン酸基 ($-COO$) などの一価の有機基から選択
 される末端基、 n は正整数である。また、 R^1
 はメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基も
 しくはアリル基またはこれらのハロゲン置換され
 た基などから選ばれる炭素数 1~3 の置換もしく
 は非置換の一価炭化水素基、 a および b はそれぞ
 れ正数で、 $a + b = 1.9 \sim 2.1$ であるが、本発明
 においては

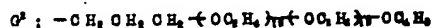
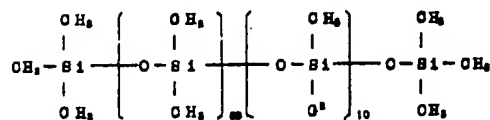
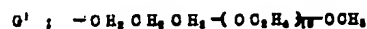
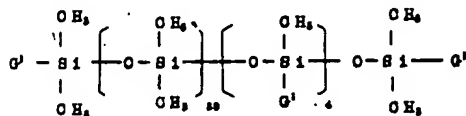
$$\frac{Q^1}{Q^2} R^1 \text{ Si } 10 \frac{4-a-b}{2}$$

の重量比が 0.3~0.8 の範囲にあるように選定す
 ることが必須とされる。



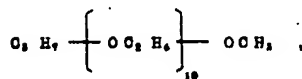
特開 昭50-131882 (3)

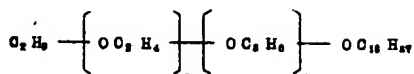
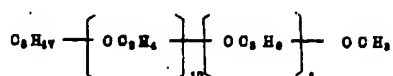
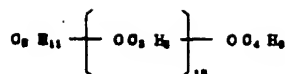
しかしてこのようなシロキサンオキシアルキレ
 ン共重合体としては下記のようなものが例示され
 る。



ロ) 成分としてのオキシアルキレン誘導体は前
 記した一般式(1)で示されるもので、該式中 R^1 は
 エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、ア
 リル基などの炭素数 2~20、好ましくは炭素数
 3~18 の飽和もしくは不飽和一価炭化水素基
 であり、 R^2 、 A および m はそれぞれ前述した R^1 、
 A および m と同様である。このオキシアルキレン
 誘導体はその分子数が 1000~3000 の範囲
 にあるものが好ましく、これは 1000 以下では
 消泡効果の持続性を付与することができず、他方
 3000 以上では水に対する分散性が低下し、ゲ
 ーリングの発生原因となるからである。

このようなオキシアルキレン誘導体としては、





などが例示され、これらはその分子中に二種以上のアルキレン基がはいつていてもよい。

へ) 成分としての非イオン性界面活性剤は、本発明の消泡剤の消泡性を低下させることなく水に対する溶解性を向上する目的で添加使用するもので、このものはその分子中にアルキレンオキサイド結合を有することが必須とされ、これはアルキレンオキサイドの付加モル数が少なくとも7モル、好ましくは8~20モルの範囲とすることがよく、

10重量%、アルキレンオキサイド結合を含む非イオン性界面活性剤(へ)成分)30~1重量%の範囲とすることが必要とされる。これはイ)成分が20重量%以下では消泡持続性が低下し、他方90重量%以上では水に対する分散性が劣るようになる。

また、ロ)成分の配合量は50重量%以上であると染色初期において多量の消泡剤を要し、5重量%以下では良好な消泡持続性が得られないからである。さらにへ)成分は30重量%以上では経済的に不利となり、1重量%以下では分散効果あるいは消泡性を向上することができないからである。

本発明の水溶性消泡剤はポリエステル系繊維などのジェット染色あるいはチーズ染色などの高温染色にとくに有効とされ、これは従来公知のシロキサンポリオキシアルキレングリコール消泡剤に比較して水への分散性が向上し、スーリングがな

特開昭50-131882(4)

これは7モル以下では、このへ)成分が親油性となり分散性に劣り、またこれがあまり多くなると、発泡性を示し、固形状となる。このようなアルキレンオキサイド結合を有する非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン高級アルコールエーテルなどが例示される。

この発明の水溶性消泡剤は上記したイ)~へ)成分をプロペラ式ミキサー、パンバリーミキサーなどの攪拌機を用いて混練することにより得られ、上記したイ)~へ)成分の配合割合はシロキサンオキシアルキレン系化合物(イ)成分)20~94重量%、オキシアルキレングリコール誘導体(ロ)成分)50~5重量%、好ましくは30~

くなるため、従来染色時において織物あるいは糸の表面に生じたオイルスポットを有機溶剤などを使用して除去する作業が不要となり、また本発明の消泡剤は水溶性にすぐれるため、容易に水洗除去することができ、さらには消泡効果が高く従来品の $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ の使用量で充分とされ、経済的にきわめてすぐれる。

つぎに本発明の実施例および比較例をあげるが各例中%とあるのはすべて重量%を、Moとあるのはすべてメチル基を示したものであり、染色は下記の方法に従って行なつたものである。

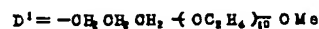
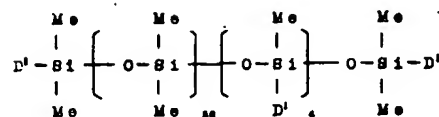
染色方法; I

染料として Palanil Red 3BF (商品名; BASF 社製) 2g、デイスロール 8H (商品名; 日本乳化剤製) 0.5g、スコアロール 900 (商品名; 花王石鹸製) 3cc、本発明の消泡剤 0.4g、水 1L およびポリエステルタフタ (10cmX 10cm) をプロペラ式攪拌機を付した耐圧ガ

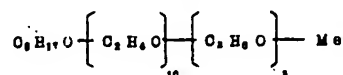
行ない、液面からの泡の高さを経時的に観測した。

実施例 1.

分子式



で示されるシロキサンポリオキシアルキレン共重合体 50 多、分子式



で示されるポリオキシアルキレングリコール誘導体 30 多およびポリオキシエチレンソルビタモノラウレート（ポリオキシエチレン付加モ

ラス製オートクレーブに仕込み、温度 108℃ まで 1 時間で徐々に昇温し、さらに同温度に 1 時間、プロペラ式攪拌機を 80 rpm/分 で回転させ染色を行なつた。発泡状態は温度 108℃ に達したのち、発泡が始まるまでの時間をもつて示し、またターリングは染色後水洗を 10 分間行ない乾燥したのち観察した。

染色方法；II

染料として、Mitsui Miketon Poly Red F B（商品名；三井東圧化学㈱製）2 g、ダイスロール 8 H（前記）3 g、本発明の消泡剤、水 1 g および ポリエステル／レーヨン（混紡比；6：4）タフタ（10 cm × 10 cm）をプロペラ式攪拌装置を付した耐圧ガラス製オートクレーブに仕込み、温度 130℃ になるまで 1 時間で徐々に昇温し、ついで 130℃ で 2 時間プロペラ式攪拌機を 80 rpm/分 で回転させ染色を

（数 10 モル）20 多をプロペラ式ミキサー（攪拌式）を使用し均一に混合し水溶性消泡剤を得た。

つぎに前記で得た消泡剤 0.04 g を使用した染色方法 I にしたがって染色を行ない、発泡状態およびターリングの有無を調べたところ、下記の第 1 表に示すような結果が得られた。

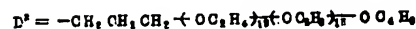
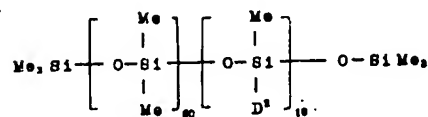
なお比較のために、前記で使用したシロキサンオキシアルキレン共重合体 0.04 g のみを用いた場合は前記と全く同様に染色を行ない、この場合の発泡状態およびターリングの有無を同表に併記した。

第 1 表

	本 発 明	比 較 例
実 験 例	1	2
発泡開始時間(分)	53	20
ターリングの有無	全くなし	少しあり

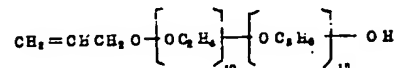
実施例 2

分子式

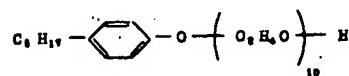


で示されるシロキサンオキシアルキレン共重合体 60 多、

分子式



30 多および 分子式



第 2 表

	本 発 明			比 較 例		
実 験 例	3	4	5	6	7	8
消泡剤使用量 (g)	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
発泡開始時間 (分)	10	33	60以上	0	5	15
ターリングの有 無	全くなし	同左	同左	ややあり	多い	多い

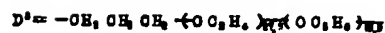
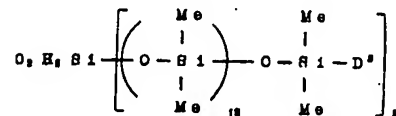
で示されるエチレンオキサイドを含有する非イオン性界面活性剤1.0gを実施例1と同様に均一に混合し、消泡剤を得た。

つきに前記で得た消泡剤を下記の第2表に示すような値とし、上記した染色方法Iにしたがつて染色を行ない、発泡状態およびターリングの有無を調べたところ、下記の第2表に示すような結果が得られた。

なお、比較のために下記の第2表に示すような値の上記で使用したシロキサンオキシアルキレン共重合体のみを用いたほかは前記と全く同様に染色を行ない、このものについて発泡状態およびターリングの有無を下記の第2表に併記した。

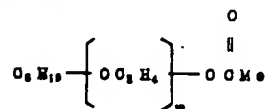
実施例 3.

分子式



で示されるシロキサンオキシアルキレン共重合体 8.0g、

分子式

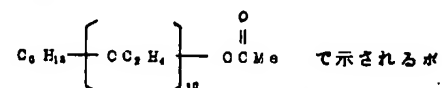


で示されるポリオキシアルキレングリコール誘導体1.5gおよびポリオキシエチレンヒマシ油誘導体(ポリオキシエチレン付加モル数1.0モル) 5gをプロペラ式ミキサー(佐竹式)を使用して均一に混合し、消泡剤を得た。

つきに上記で得た消泡剤0.4gを使用し、上記した染色方法IIにしたがつて染色を行ない、

液面からの泡の高さを調べたところ、下記の第3表に示すような結果が得られた。

なお、比較のために、上記で使用したシロキサンオキシアルキレン共重合体0.4gのみを用いたほかは前記と全く同様に染色を行なった場合(実験例10)、分子式



リオキシアルキレングリコール誘導体0.4gのみを用いたほかは前記と全く同様に染色を行なった場合(実験例11)およびポリオキシエチレンヒマシ油誘導体(ポリオキシエチレン付加モル数1.0モル)0.4gのみを使用したほかは、上記と全く同様に染色を行なった場合(実験例12)についてそれぞれ液面からの泡の高さを同表に併記した。

手続補正書(自発)

昭和50年4月30日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

		本発明	比較例		
実験A		9	10	11	12
液面からの泡の高さ (cm)	染色30分 経過後	0	0	15	5
	染色1時間 経過後	0	2	25	15
	染色1時間 30分経過後	0	4	スケール オーバー 中止	25
	染色2時間 経過後	2	15	同上	スケール オーバー 中止

1. 事件の表示

昭和49年特許願第35315号

2. 発明の名称

水溶性消泡剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住 所 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地 永井ビル
(電話東京(03)0858, 0859)

氏名 倉見吉 山 本 亮



特許庁

50.4.30

5. 補正の対象

明 細 書

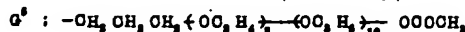
6. 補正の内容

1) 明細書1~2頁に記載の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

2) 第7頁5行の「プロビニル基」を「プロビオニル基」と訂正する。

3) 第7頁14行の「正の整数で」を「正数で」と訂正する。

4) 第10頁1行の式全体を下記のとおり訂正する。



5) 第10頁9行の「1,000~3,000」を「500~3,000」と訂正する。

6) 第10頁10行の「1,000以下」を「500以下」と訂正する。

7) 第13頁6行の「になる。」を「になるからである。」と訂正する。

特許請求の範囲

イ) 平均組成式

(式中、Gは一般式 $-R^1 \text{---} OR^2 \text{---} A$ で示されるオキソアルキレン基であり、ここにR¹は炭素数1~10の二価のアルキレン基、R²は炭素数2~

10の二価のアルキレン基、Aは末端基、mは正

数、R¹は炭素数1~3の置換もしくは非置換の

一価炭化水素基、aおよびbは正数、ただしa+

b=1.9~2.1であり、かつ、 $O_a/O_b R_b^{10} S_{10} \frac{a-b}{1}$

が重量比において0.3~0.8の範囲にある。)で

示されるシロキサンオキソアルキレン共重合体

20~94重量%

ロ) 一般式

(式中、R³は炭素数2~10の二価のアルキレン基、R⁴は炭素数2~20の飽和もしくは不飽

和の一価炭化水素基、 n は前記と同じ、 m は正数)

で示されるオキシアルキレン誘導体50～5重量

％、および

ハ) アルキレンオキサイド結合を含む非イオン性界

面活性剤30～1重量％

からなる水溶性消泡剤。